

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
P R 00/02680

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G21C3/07 C22F1/18 C22C16/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 G21C G22F C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents
no. des revendications visées

A	W0 97 05628 A (FRAMATOME SA; COGEMA (FR); MARDON JEAN PAUL (FR); SEVENAT JEAN (FR); 13 février 1997 (1997-02-13) revendications 1-8	1-9
A	W0 93 16205 A (COMBUSTION ENG) 19 août 1993 (1993-08-19) revendications 1-6	1-9
A	FR 2 769 637 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 16 avril 1999 (1999-04-16) revendications 1-14	1-9
P, X	W0 99 50854 A (CHARQUET DANIEL; COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR); SENEVAT JEAN (FR); 7 octobre 1999 (1999-10-07) revendications 1-10	1-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents
☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

Categories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) portant sur la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/03/2001

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Vlaas, E



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/02680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G21C3/07 C22F1/18 C22C16/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G21C C22F C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 05628 A (FRAMATOME SA; COGEMA (FR); MARDON JEAN PAUL (FR); SEVENAT JEAN (FR); 13 February 1997 (1997-02-13) claims 1-8	1-9
A	WO 93 16205 A (COMBUSTION ENG) 19 August 1993 (1993-08-19) claims 1-6	1-9
A	FR 2 769 637 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 16 April 1999 (1999-04-16) claims 1-14	1-9
P, X	WO 99 50854 A (CHARQUET DANIEL; COGEMA (FR); FRAMATOME SA (FR); SENEVAT JEAN (FR)) 7 October 1999 (1999-10-07) claims 1-10	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.
☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * E' earlier document but published on or after the international filing date
- * L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- * T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- * X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- * Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * Z' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	13 March 2001
Date of mailing of the international search report	20/03/2001

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Vlassi, E
--	---------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 00/02680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

WO 9705628	A	FR	2737335 A	31-01-1997
		CN	1194052 A	23-09-1998
		DE	69605305 D	30-12-1999
		DE	69605305 T	08-06-2000
		EP	0840931 A	13-05-1998
		ES	2140117 T	16-02-2000
		JP	11509927 T	31-08-1999
		US	5940464 A	17-08-1999
WO 9316205	A	US	5244514 A	14-09-1993
		EP	0625217 A	23-11-1994
FR 2769637	A	JP	11194189 A	21-07-1999
		US	6125161 A	26-09-2000
WO 9950854	A	FR	2776821 A	01-10-1999
		EP	1068621 A	17-01-2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
FR 00/02680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

WO 9705628	A	FR 2737335 A	31-01-1997
		CN 1194052 A	23-09-1998
		DE 69605305 D	30-12-1999
		DE 69605305 T	08-06-2000
		EP 0840931 A	13-05-1998
		ES 2140117 T	16-02-2000
		JP 11509927 T	31-08-1999
		US 5940464 A	17-08-1999
WO 9316205	A	US 5244514 A	14-09-1993
		EP 0625217 A	23-11-1994
FR 2769637	A	JP 11194189 A	21-07-1999
		US 6125161 A	26-09-2000
WO 9950854	A	FR 2776821 A	01-10-1999
		EP 1068621 A	17-01-2001



nucléaires dont la composition, en pourcentage de poids, consiste en : 0,8-1,8 % Nb; 0,2-0,6 % Sn; 0,02-0,4 % Fe; 30-180 ppm C; 10-120 ppm Si; 600-1800 ppm O; reste Zr et impuretés inévitables. D2 divulgue aussi un procédé de fabrication de tubes destinés à constituer une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire à partir de cet alliage selon les étapes de la revendication 9, l'atmosphère des traitements thermiques du procédé de D2 n'étant pas spécifiée (p. 1, l. 34 à p. 3, l. 32 et revendications).

L'alliage selon la revendication 1 diffère de celui de D2 par une teneur en Sn plus faible, une teneur minimum en Cr et/ou V, une teneur en S spécifiée, et aucune teneur en Si.

Par conséquent, comme les revendications 5-6 se réfèrent à la revendication 1, leur objet est nouveau (Art. 33(2) PCT).

Le problème résolu par la combinaison des caractéristiques différentes ci-dessus est de fournir, soit un produit plat apte à constituer des composants utilisables dans des réacteurs nucléaires, soit une utilisation nécessitant une bonne tenue à la corrosion en milieu aqueux des réacteurs nucléaires à eau sous pression.

Comme aucun des documents disponibles ne divulgue ou ne rend évident la combinaison des caractéristiques différentes ci-dessus de telle manière que le problème soit résolu, l'objet des revendications 5-6 est considéré inventif (Art. 33(3) PCT).

Il est remarqué que le rapport $R = (Nb-0,5)/(Fe+Cr+V)$ est compris entre 0,75 et 65 pour l'alliage de D2 et est donc largement recoupé par la plage revendiquée de "supérieur à 2,5".

Section VIII - Clarté

1. La description, p. 3, l. 32 à p. 4, l. 10 est en contradiction avec les revendications car la limite inférieure revendiquée en Cr et/ou V de 0,01 % en poids n'y est pas spécifiée (Art. 6 PCT).
La description, p. 6, l. 7 est en contradiction avec les revendications car Si apparaît dans les alliages des modes de réalisation (Art. 6 PCT).



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS
PCT
RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BCT000081		POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02680		Date du dépôt international (jour/mois/année) 28/09/2000	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB G21C3/07		Date de priorité (jour/mois/année) 30/09/1999	
Déposant FRAMATOME et al.			

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
<input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites après de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des instructions administratives du PCT).
Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- | | | |
|------|-------------------------------------|---|
| I | <input checked="" type="checkbox"/> | Base du rapport |
| II | <input checked="" type="checkbox"/> | Priorité |
| III | <input type="checkbox"/> | Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle |
| IV | <input type="checkbox"/> | Absence d'unité de l'invention |
| V | <input checked="" type="checkbox"/> | Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration |
| VI | <input type="checkbox"/> | Certains documents cités |
| VII | <input type="checkbox"/> | Irregularités dans la demande internationale |
| VIII | <input checked="" type="checkbox"/> | Observations relatives à la demande internationale |

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 12/04/2001		Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tél: +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	
Date d'achèvement du présent rapport 11.10.2001		Fonctionnaire autorisé Patton, G N° de téléphone +49 89 2399 2059	





**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02680

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)):

Description, pages:

1-7 version initiale

Revendications, N°:

1-9 version initiale

Dessins, feuilles:

1/2-2/2 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).

☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).

☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :



RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02680

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :
- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

II. Priorité

1. ☐ Le présent rapport a été formulé comme si aucune priorité n'avait été revendiquée, du fait que les documents suivants n'ont pas été remis dans le délai prescrit :

☐ copie de la demande antérieure dont la priorité a été revendiquée.

☐ traduction de la demande antérieure dont la priorité a été revendiquée.

2. ☐ Le présent rapport a été formulé comme si aucune priorité n'avait été revendiquée, du fait que la revendication de la priorité a été jugée non valable.

Pour les besoins du présent rapport, la date de dépôt international indiquée plus haut est donc considérée comme la date pertinente.

3. Observations complémentaires, le cas échéant :
 voir feuille séparée

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté ☐ Oui : Revendications 5-6
☐ Non : Revendications 1-4, 7-9

Activité inventive ☐ Oui : Revendications 5-6
☐ Non : Revendications 1-4, 7-9

Possibilité d'application industrielle ☐ Oui : Revendications 1-9
☐ Non : Revendications

2. Citations et explications
 voir feuille séparée



VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02680



Sections II et V - Priorité / Nouveauté et activité inventive

1. Revendications 1-4 et 7-9

Le document WO-A-99/50854(=D1) dont une copie est fournie en annexe a été déposé le 30.03.99, publié le 07.10.99 et revendiqué la priorité française FR 98/03970 du 31.03.98. D1 a donc une date de dépôt antérieure à la date de priorité revendiquée par la présente demande et a été publié entre la date de priorité et la date de dépôt de la présente demande.

D1 divulgue un alliage au zirconium pour des applications nucléaires dont la composition, en pourcentage de poids, consiste en : 0,03-0,25 % au total de Fe d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué de Cr et V d'autre part; 0,8-1,3 % Nb; moins de 2000 ppm Sn; 500-2000 ppm O; moins de 100 ppm C; 5-35 ppm Si; le rapport entre la teneur en fer d'une part, la teneur en Cr ou V d'autre part comprise entre 0,5 et 30; reste Zr et impuretés inévitables.

D1 divulgue aussi un procédé de fabrication de tubes destinés à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire à partir de cet alliage selon les étapes suivantes :

- on constitue une barre à partir de cet alliage,
- on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C,
- on file une ébauche tubulaire après chauffage entre 600°C à 800°C,
- on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C; et on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C,

l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

(voir p. 1, l. 4 à p. 3, l. 6 et revendications)

Aussi, l'alliage selon la revendication 1 représente une sélection parmi les alliages décrits dans le document D1. Cependant, la plage sélectionnée des concentrations revendiquées recouvre largement la plage connue de D1. De plus, l'alliage sélectionné ne présente pas de propriétés nouvelles ou améliorées par



rapport à celles de l'alliage connu. En effet, les gains de poids selon le tableau en bas de la page 7 de la présente demande sont même moins bons que ceux divulgués pour l'alliage de D1 (voir par exemple Tableau I, p. 5; Tableau II, p. 6; et Tableau III, p. 7). Par conséquent, l'alliage de la revendication 1 ne représente pas une sélection nouvelle vis-à-vis de l'alliage connu de D1 et, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau vis-à-vis de D1.

Il est remarqué que, comme dans D1 la totalité Fe, Cr et V est comprise entre 0,03 et 0,25 % en poids, le rapport $R = (Nb-0,5)/(Fe+Cr+V)$ est compris entre 1,2 et 26,6 et est donc largement recoupé par la plage revendiquée de "supérieur à 2,5". Etant donné que D1 divulgue aussi les étapes du procédé de la revendication 9 et l'application de la revendication indépendante 4, l'objet de ces revendications n'est pas nouveau vis-à-vis de D1.

De même, l'objet des revendications dépendantes 2-3 et 7-8 est connu de D1. Par conséquent, l'objet des revendications 1-4 et 7-9 n'est pas nouveau vis-à-vis de D1 (Art. 33(2) PCT). Comme D1 est, comme pour la présente demande, une demande de la société FRAMATOME, les revendications 1-4 et 7-9 ne sont pas considérées comme les premières inventions selon l'Article 4 de la Convention de Paris, et la priorité revendiquée n'est pas reconnue pour ces revendications. D1 fait donc partie de l'art antérieur pour ces revendications.

2. Revendications 5-6

Les caractéristiques supplémentaires des revendications 5-6 ne sont pas divulguées par D1 et sont donc nouvelles vis-à-vis de D1. Comme les caractéristiques de ces revendications sont de plus présentes dans le document de priorité, la priorité de ces revendications est reconnue. D1 n'est donc pas considéré comme faisant partie de l'état de la technique pour ces revendications. Le document WO-A-97/05628(=D2), considéré comme le plus proche pour les revendications 5-6, divulgue un alliage au zirconium pour des applications



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BCT000081		POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/02680		Date du dépôt international(jour/mois/année) 28/09/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) 30/09/1999 (jour/mois/année)
Déposant FRAMATOME			

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend _____ feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne **les séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.
2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure **des dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☒ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.

2



ALLIAGE A BASE DE ZIRCONIUM ET PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSANT POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE EN UN TEL ALLIAGE

5 La présente invention concerne les alliages à base de zirconium destinés à constituer des composants pour assemblage de combustible nucléaire utilisables dans les réacteurs nucléaires à eau légère tels que les gaines de crayon de combustible nucléaire ou les tubes guides d'assemblage, ou même des produits plats tels que des plaquettes de grille.

Elle trouve une application particulièrement importante, bien que non exclusive, dans le domaine de la fabrication de tubes de gainage pour les crayons de combustible destinés à ceux des réacteurs à eau sous pression dans lesquels les risques de corrosion sont particulièrement élevés, ainsi que dans celui des feuillets utilisés pour les composants de structure des assemblages de combustible de tels réacteurs. Elle propose également un procédé de fabrication de tels composants.

La demande de brevet PCT WO 99/50 854 propose un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,03 à 0,25% au total de fer d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué du chrome et du vanadium d'autre part, ayant 0,8 à 1,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, 500 à 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 50 ppm de silicium, le rapport entre la teneur en fer d'une part, la teneur en chrome ou en vanadium d'autre part, étant comprise entre 0,5 et 30.

L'invention est fondée sur des constatations faites par les inventeurs au cours d'une étude systématique des phases intermétalliques et des formes cristallographiques de ces phases qui apparaissent lorsque l'on fait varier les teneurs relatives en fer et en niobium alors que les

teneurs en étain, soufre et oxygène sont décrites dans la demande mentionnée plus haut. Elle est également fondée sur la constatation, faite expérimentalement, que la nature et la forme cristallographique des phases intermétalliques contenant du zirconium, du fer et du niobium, ont une influence importante sur la résistance à la corrosion dans divers environnements.

En particulier il a été constaté que la présence de composés Zr (Nb, Fe)₂ à structure cristalline à maille hexagonale et de la phase BnB améliore notablement la corrosion dans le milieu aqueux qui existe dans la plupart des réacteurs à eau sous pression.

La présente invention vise notamment à fournir un alliage permettant d'arriver à des composants dont la composition peut être adaptée de façon optimale aux conditions d'utilisation prévues et dont la composition n'est pas de nature à gêner de façon excessive les étapes de fabrication.

Dans ce but, l'invention propose notamment un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer ayant 0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et 0,01% à 0,25% au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport R entre la teneur en niobium, et/ou de vanadium, et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant supérieur à 2,5. Un rapport dépassant 3 est souvent avantageux. Pour avoir une résistance particulièrement élevée à la corrosion uniforme, une teneur en fer ne dépassant pas 0,35% est préférable.

Le choix du rapport R résulte de la constatation que la phase à maille hexagonale n'apparaît que lorsque la relation entre la teneur en Fe (plus en Cr et V s'ils sont présents) et la teneur en Nb est telle que R dépasse un

seuil qui dépend légèrement des teneurs en autres éléments et de la température, mais reste toujours supérieur à 2,5. La teneur en oxygène est avantageusement contrôlée de façon à être comprise entre 1000 et 1600 ppm.

L'invention propose également un procédé de fabrication d'un tube suivant lequel :

- on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1 % de fer, 0,8 % à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 p d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et de 0,01 % à 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium étant supérieur à 2,5 ;

- on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;

- on file une ébauche après chauffage à une température entre 600°C et 800°C ;

- on lamine à froid, en au moins deux passes, l'adite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et

- on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

Le traitement thermique final laisse le tube à l'état recristallisé, favorable à la résistance au fluage, sans modification de la nature des phases.

Avec le procédé décrit ci-dessus coexistent les précipités de phase βNb et le composé intermétallique de maille hexagonale de type $\text{Zr}(\text{Nb},\text{Fe},\text{Cr},\text{V})_2$.

L'alliage peut également être utilisé pour constituer des éléments plats. Ils seront également utilisés à l'état

- recristallisé et peuvent être fabriqués par la séquence suivante : on constitue une ébauche en un alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en plus des impuretés inévitables, 0,02 à 1 % de fer, 0,8 % à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm de d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et moins de 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium étant supérieur à 2,5,
- on lamine à froid, en au moins trois passes, l'ébauche avec des traitements thermiques intermédiaires et un traitement thermique final,
- L'un de ces traitements thermiques intermédiaires ou un traitement thermique préalable avant la première passe de laminage à froid étant effectué pendant une durée longue d'au moins 2 heures à une température inférieure à 600°C, et tous les traitements thermiques éventuels qui suivent le traitement long, et particulièrement le traitement final de recristallisation, étant effectués à une température inférieure à 620°C.
- L'invention propose également l'application de l'alliage ci-dessus à la constitution de composants de réacteur nucléaire à eau sous pression contenant une teneur de lithium inférieure à 3,5 ppm.
- L'existence des composés intermétalliques due à la présence de fer en quantité suffisante, particulièrement celle de $Zr(Nb, Fe)_2$, diminue la quantité des précipités de niobium en phase β , mais aussi la teneur en niobium de la solution solide et donne une bonne résistance à la corrosion uniforme à une température de 400°C, représentant de celle qui règne dans des réacteurs. Pour un rapport Fe/Nb inférieur à 0,25, la phase βNb reste peu présente.

La présence de chrome et/ou de vanadium en remplacement très partiel du fer et/ou du niobium dans les précipités inter-métalliques de type $Zr(Nb, Fe, Cr, V)_2$ n'a pas d'influence marquée sur la corrosion à 400°C. La tenue améliorée à la corrosion à 400°C reste acquise surtout si la somme $Fe+Cr$ est d'au moins 0,03 %.

En résumé, un alliage du genre ci-dessus, utilisé à l'état recristallisé pour augmenter sa tenue au fluage biaxé des tubes et à l'aptitude à l'emboutissage des tôles présente des caractéristiques ajustables par réglage du rapport $Fe/Niobium$, mais toujours favorables : il a en particulier une résistance élevée à la corrosion en milieu aqueux à haute température, d'autant plus élevée que l'on adopte une teneur en fer élevée, autorisée par une teneur en Nb élevée.

Il a de plus une résistance élevée au fluage grâce à la présence d'étain qui reste à une très faible teneur et, grâce au dopage par l'oxygène à une teneur inférieure à 2000 ppm, qui n'a alors pas d'effet néfaste sur la résistance à la corrosion.

Dans les réacteurs actuels, les plages ci-après sont particulièrement intéressantes comme alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en dehors des impuretés inévitables : 1 à 1,8 % en poids de niobium, 0,1 à 0,3 % en poids de fer, 0,15 à 0,20 % en poids d'étain, 0,01 à 0,1 % en poids de chrome et/ou de vanadium, 1000 à 1600 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone et 5 à 35 ppm de soufre.

Les caractéristiques ci-dessus ainsi que d'autres apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, de modes particuliers de réalisation, données à titre d'exemple non limitatif. La description se réfère aux dessins qui l'accompagnent, dans lesquels :

- la figure 1 est un diagramme ternaire montrant les

composés intermétalliques et microstructures qui apparaissent pour divers domaines de composition, pour une teneur de 0,2 % en étain, à une température comprise entre 560°C et 620°C;

- la figure 2 montre à grande échelle une fraction du diagramme ;

Les teneurs en C, Si, O₂ étaient sensiblement identiques pour tous les échantillons et étaient inférieures aux valeurs maximales données plus haut. La teneur en étain était de 0,2 % et la teneur en soufre de 10 ppm.

Les échantillons ont été fabriqués par des opérations thermo-métallurgiques à une température ne dépassant pas 620°C, tout traitement dépassant cette valeur au-delà du filage réduisant la résistance à la corrosion à chaud.

Le diagramme ternaire de la figure 1 fait apparaître, pour des rapports Fe/Nb inférieurs à 0,3 environ, l'existence d'une zone dans laquelle coexistent la phase α Zr (à l'exclusion de la phase β Zr qui est très défavorable du point de vue de la résistance à la corrosion), les précipités de phase β Nb et la phase intermétallique $Zr(Nb,Fe)_2$ qui a une structure hexagonale.

Les composés, correspondant à un rapport (Nb-0,5 %)/Fe+Cr+V supérieur à un seul toujours supérieur à 2,5, seront utilisés lorsque le phénomène à combattre en prépondérance est la corrosion uniforme dans l'eau à haute température ayant une teneur en lithium faible.

Pour un rapport Fe/Nb élevé, et cela jusqu'à une teneur en niobium de l'ordre de 50 %, supérieure de plus d'un ordre de grandeur aux teneurs utilisées, apparaît également le composé $(Zr,Nb)_4Fe_2$, qui est cubique à faces centrées.

Lorsque les conditions d'utilisation rendent souhaitable d'avoir des composés intermétalliques qui sont uniquement ou de façon prépondérante à structure hexagonale, on constate que le résultat est atteint en

adoptant un rapport Fe/Nb inférieur à 0,3, en respectant également la relation $(Nb-0,5\%)/Fe+Cr+V > 2,5$.

Une étude précise du diagramme pour les teneurs faibles en Fe et Nb montre que la teneur de Nb en solution solide évolue avec la teneur en Fe, à Nb constant.

Dès que la teneur en Fe dépasse 60 - 70 ppm pour l'alliage selon la présente invention, on voit apparaître la forme $Zr(Nb,Fe)_2$ hexagonale, qui se substitue à la phase Nb pour un rapport en poids Nb/Fe sensiblement égal à 2,3.

Apparaît ensuite le composé $(Zr,Nb)_4Fe_2$ cubique à faces centrées, correspondant au rapport Nb/Fe sensiblement égal à 0,6.

Cette phase cubique $(Zr,Nb)_4Fe_2$ commence à apparaître pour :

1 % Nb entre 0,29 et 0,44 % Fe
1,5 % Nb entre 0,49 et 0,66 % Fe
2 % Nb au-delà de 0,78 % Fe

Le diagramme montre qu'en augmentant simultanément la teneur en Nb et en Fe, on obtient une densité d'intermétalliques plus élevée, ce qui est favorable à la corrosion en milieu aqueux.

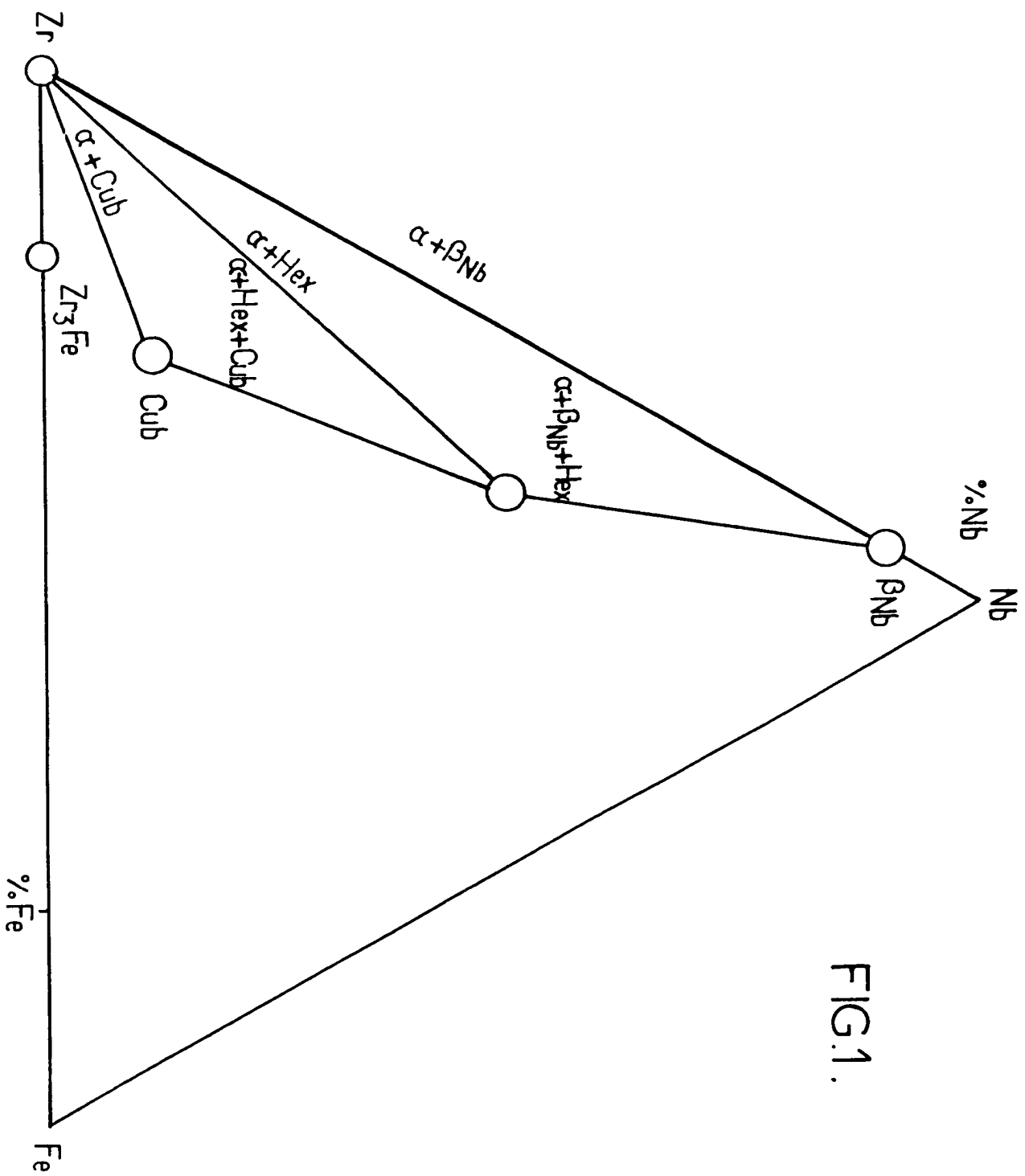
Le tableau suivant montre l'influence des teneurs croissantes en fer, qui ne dégradent pas la corrosion uniforme pour un alliage de 1 % en niobium, les autres éléments ayant des teneurs telles que décrites plus haut.

Fe % en poids	Gain en Poids en mg/dm ² 415°C vapeur, 311 jours, 105 bars
0,03	490
0,15	456
0,29	455

REVENDEICATIONS

1. Alliage à base de zirconium contenant également, en poids, en plus des impuretés inévitables, 0,02 à 1% de fer, 0,8% à 2,3% de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et de 0,01 % à 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium, étant supérieur à 2,5.
2. Alliage suivant la revendication 1, à 1000-1600 ppm d'oxygène.
3. Alliage selon la revendication 1, comprenant : 1 à 1,8 % en poids de niobium, 0,1 à 0,3 % en poids de fer, 0,15 à 0,20 % en poids d'étain, 0,01 à 0,1 % en poids de chrome et/ou de vanadium, 1000 à 1600 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone et entre 5 à 35 ppm de soufre.
4. Tube de gainage en alliage suivant la revendication 1, 2 ou 3, à l'état recristallisé.
5. Produit plat en alliage suivant la revendication 1, 2 ou 3, à l'état recristallisé.
6. Application de l'alliage suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 et 3 à la constitution de composants de réacteur nucléaire à eau sous pression contenant initialement moins de 3,5 ppm de lithium.
7. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit rapport est supérieur à 3.
8. Alliage selon la revendication 1, caractérisé en ce que la teneur en fer ne dépasse pas 0,35 %.

9. Procédé de fabrication de tubes destinés à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire, caractérisé en ce que :
- 5 on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également en poids, en dehors des impuretés inévitables, 0,02 à 1 % de fer, 0,8 % à 2,3 % de niobium, moins de 2000 ppm d'étain, moins de 2000 ppm d'oxygène, moins de 100 ppm de carbone, de 5 à 35 ppm de soufre et de 0,01 à 0,25 % au total de chrome et/ou de vanadium, le rapport entre la teneur en niobium moins 0,5 % et la teneur en fer, complétée éventuellement par la teneur en chrome et/ou en vanadium étant supérieur à 2,5 ;
 - 10 on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;
 - 20 on file une ébauche après chauffage de 600°C à 800°C ;
 - 25 on lamine à froid, en au moins deux passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.



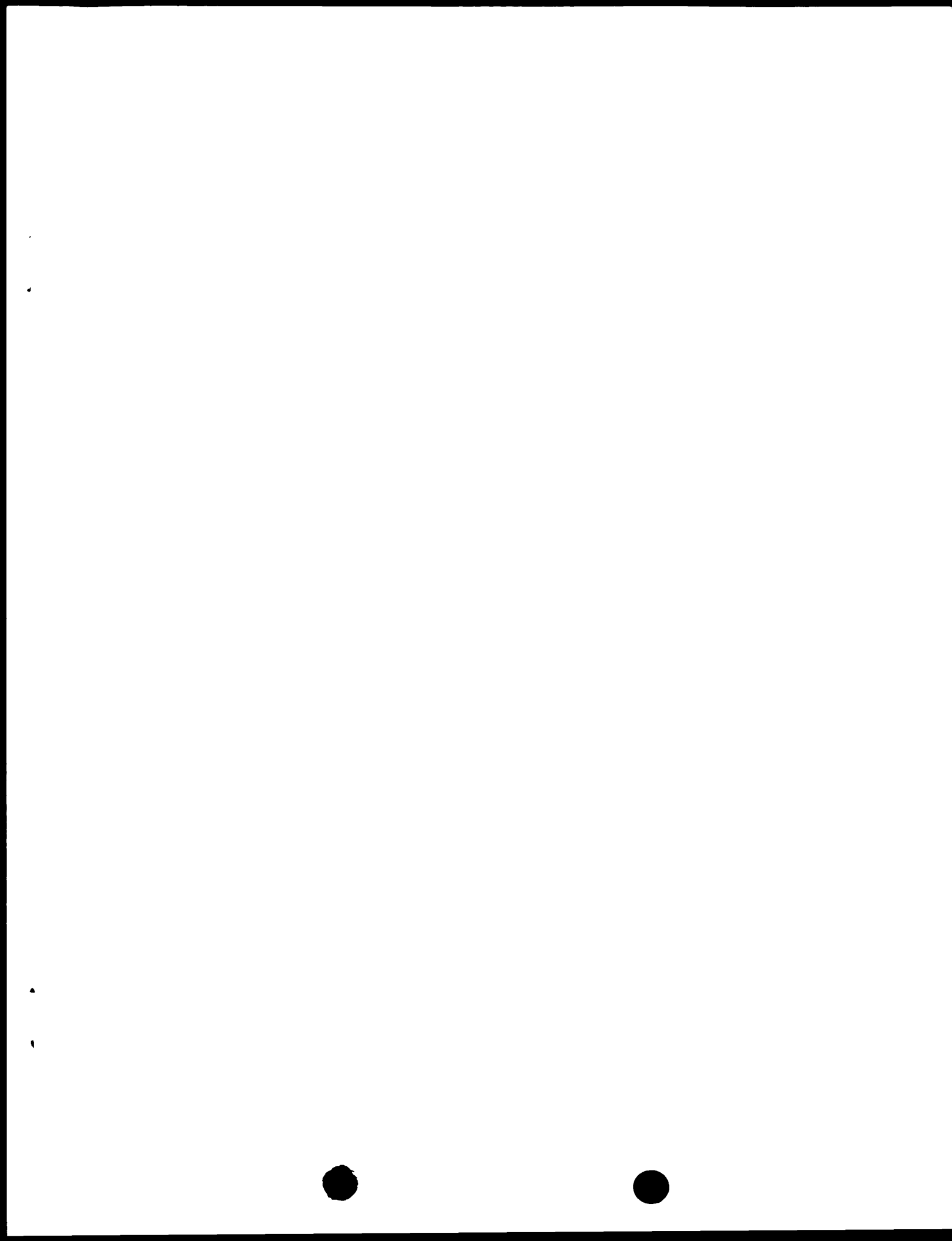
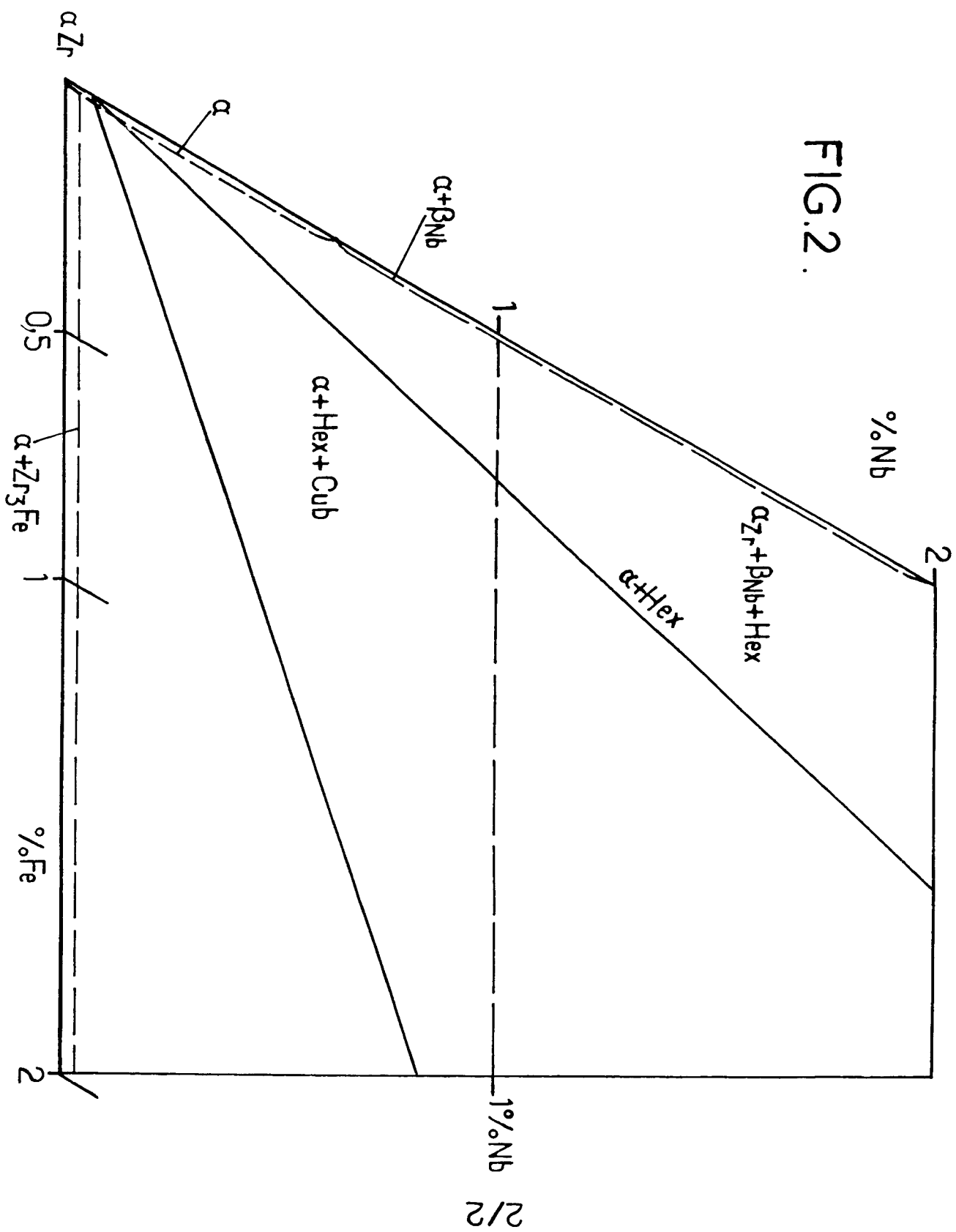
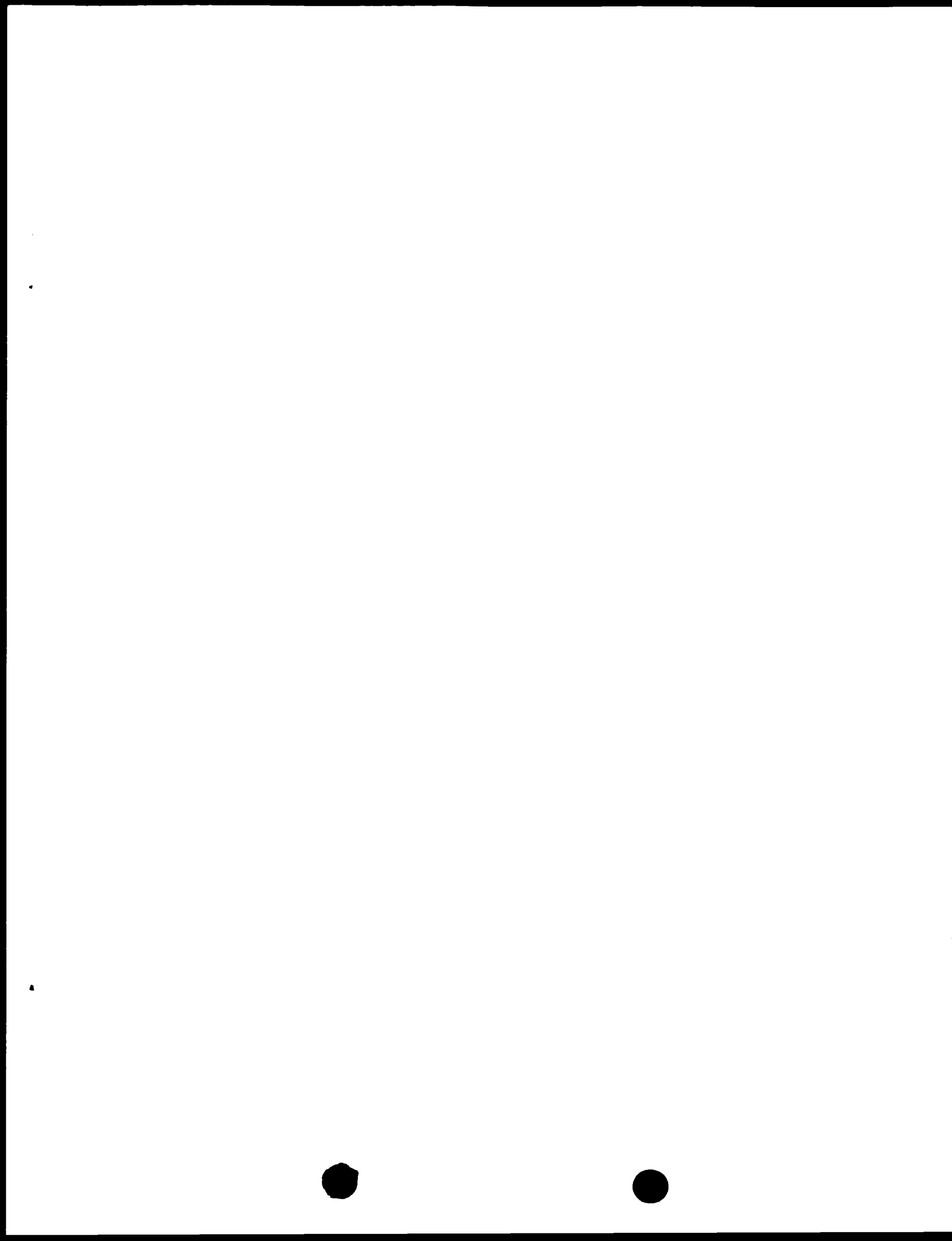


FIG.2.





PCT

REC'D 15 OCT 2001

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL PCT

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BCT000081		POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/02680		Date du dépôt international (jour/mois/année) 28/09/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 30/09/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB G21C3/07			
Déposant FRAMATOME et al.			

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.

2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- ☒ I Base du rapport
- ☒ II Priorité
- ☐ III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ IV Absence d'unité de l'invention
- ☒ V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ VI Certains documents cités
- ☐ VII Irregularités dans la demande internationale
- ☒ VIII Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 12/04/2001		Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tel.: +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	
Date d'achèvement du présent rapport 11.10.2001		Fonctionnaire autorisé Patton, G N° de téléphone +49 89 2399 2059	





I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)):

Description, pages:

1-7 version initiale

Revendications, N°:

1-9 version initiale

Dessins, feuilles:

1/2-2/2 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).

☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).

☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :



RAPPORT D'EXAMEN

PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02680

☐ de la description, pages :

☐ des revendications, n°s :

☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

II. Priorité

1. ☐ Le présent rapport a été formulé comme si aucune priorité n'avait été revendiquée, du fait que les documents suivants n'ont pas été remis dans le délai prescrit :

☐ copie de la demande antérieure dont la priorité a été revendiquée.

☐ traduction de la demande antérieure dont la priorité a été revendiquée.

2. ☐ Le présent rapport a été formulé comme si aucune priorité n'avait été revendiquée, du fait que la revendication de la priorité a été jugée non valable.

Pour les besoins du présent rapport, la date de dépôt international indiquée plus haut est donc considérée comme la date pertinente.

3. Observations complémentaires, le cas échéant :

voir feuille séparée

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté

Oui : Revendications 5-6
Non : Revendications 1-4, 7-9

Activité inventive

Oui : Revendications 5-6
Non : Revendications 1-4, 7-9

Possibilité d'application industrielle

Oui : Revendications 1-9
Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée



RAPPORT D'EXAMEN

PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/02680

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée



Sections II et V - Priorité / Nouveauté et activité inventive

1. Revendications 1-4 et 7-9

Le document WO-A-99/50854(=D1) dont une copie est fournie en annexe a été déposé le 30.03.99, publié le 07.10.99 et revendique la priorité française FR 98/03970 du 31.03.98. D1 a donc une date de dépôt antérieure à la date de priorité revendiquée par la présente demande et a été publié entre la date de priorité et la date de dépôt de la présente demande.

D1 divulgue un alliage au zirconium pour des applications nucléaires dont la composition, en pourcentage de poids, consiste en : 0,03-0,25 % au total de Fe d'une part, de l'un au moins des éléments du groupe constitué de Cr et V d'autre part; 0,8-1,3 % Nb; moins de 2000 ppm Sn; 500-2000 ppm O; moins de 100 ppm C; 5-35 ppm Si; moins de 50 ppm S; le rapport entre la teneur en fer d'une part, la teneur en Cr ou V d'autre part comprise entre 0,5 et 30; reste Zr et impuretés inévitables.

D1 divulgue aussi un procédé de fabrication de tubes destinés à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire à partir de cet alliage selon les étapes suivantes :

- on constitue une barre à partir de cet alliage,
 - on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C,
 - on file une ébauche tubulaire après chauffage entre 600°C à 800°C,
 - on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C;
 - et on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C,
- l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.
- (voir p. 1, l. 4 à p. 3, l. 6 et revendications)

Aussi, l'alliage selon la revendication 1 représente une sélection parmi les alliages décrits dans le document D1. Cependant, la plage sélectionnée des concentrations revendiquées recouvre largement la plage connue de D1. De plus, l'alliage sélectionné ne présente pas de propriétés nouvelles ou améliorées par



rapport à celles de l'alliage connu. En effet, les gains de poids selon le tableau en bas de la page 7 de la présente demande sont même moins bons que ceux divulgués pour l'alliage de D1 (voir par exemple Tableau I, p. 5; Tableau II, p. 6; et Tableau III, p. 7). Par conséquent, l'alliage de la revendication 1 ne représente pas une sélection nouvelle vis-à-vis de l'alliage connu de D1 et, l'objet de la revendication 1 n'est pas nouveau vis-à-vis de D1.

Il est remarqué que, comme dans D1 la teneur en Fe, Cr et V est comprise entre 0,03 et 0,25 % en poids, le rapport $R = (Nb-0,5)/(Fe+Cr+V)$ est compris entre 1,2 et 26,6 et est donc largement recouvert par la plage revendiquée de "supérieur à 2,5". Etant donné que D1 divulgue aussi les étapes du procédé de la revendication 9 et l'application de la revendication indépendante 4, l'objet de ces revendications n'est pas nouveau vis-à-vis de D1.

De même, l'objet des revendications dépendantes 2-3 et 7-8 est connu de D1.

Par conséquent, l'objet des revendications 1-4 et 7-9 n'est pas nouveau vis-à-vis de D1 (Art. 33(2) PCT).

Comme D1 est, comme pour la présente demande, une demande de la société FRAMATOME, les revendications 1-4 et 7-9 ne sont pas considérées comme les premières inventions selon l'Article 4 de la Convention de Paris, et la priorité revendiquée n'est pas reconnue pour ces revendications. D1 fait donc partie de l'art antérieur pour ces revendications.

2. Revendications 5-6

Les caractéristiques supplémentaires des revendications 5-6 ne sont pas divulguées par D1 et sont donc nouvelles vis-à-vis de D1. Comme les caractéristiques de ces revendications sont de plus présentes dans le document de priorité, la priorité de ces revendications est reconnue. D1 n'est donc pas considéré comme faisant partie de l'état de la technique pour ces revendications. Le document WO-A-97/05628(=D2), considéré comme le plus proche pour les revendications 5-6, divulgue un alliage au zirconium pour des applications



nucléaires dont la composition, en pourcentage de poids, consiste en : 0,8-1,8 % Nb; 0,2-0,6 % Sn; 0,02-0,4 % Fe; 30-180 ppm C; 10-120 ppm Si; 600-1800 ppm O; reste Zr et impuretés inévitables. D2 divulgue aussi un procédé de fabrication de tubes destinés à constituer une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire à partir de cet alliage selon les étapes de la revendication 9, l'atmosphère des traitements thermiques du procédé de D2 n'étant pas spécifiée (p. 1, l. 34 à p. 3, l. 32 et revendications). L'alliage selon la revendication 1 diffère de celui de D2 par une teneur en Sn plus faible, une teneur minimum en Cr et/ou V, une teneur en S spécifiée, et aucune teneur en Si.

Par conséquent, comme les revendications 5-6 se réfèrent à la revendication 1, leur objet est nouveau (Art. 33(2) PCT).

Le problème résolu par la combinaison des caractéristiques différentes ci-dessus est de fournir, soit un produit plat apte à constituer des composants utilisables dans des réacteurs nucléaires, soit une utilisation nécessitant une bonne tenue à la corrosion en milieu aqueux des réacteurs nucléaires à eau sous pression.

Comme aucun des documents disponibles ne divulgue ou ne rend évident la combinaison des caractéristiques différentes ci-dessus de telle manière que le problème soit résolu, l'objet des revendications 5-6 est considéré inventif (Art. 33(3) PCT).

Il est remarqué que le rapport $R = (Nb - 0,5) / (Fe + Cr + V)$ est compris entre 0,75 et 65 pour l'alliage de D2 et est donc largement recoupé par la plage revendiquée de "supérieur à 2,5".

Section VIII - Clarté

1. La description, p. 3, l. 32 à p. 4, l. 10 est en contradiction avec les revendications car la limite inférieure revendiquée en Cr et/ou V de 0,01 % en poids n'y est pas spécifiée (Art. 6 PCT).
2. La description, p. 6, l. 7 est en contradiction avec les revendications car Si apparaît dans les alliages des modes de réalisation (Art. 6 PCT).



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

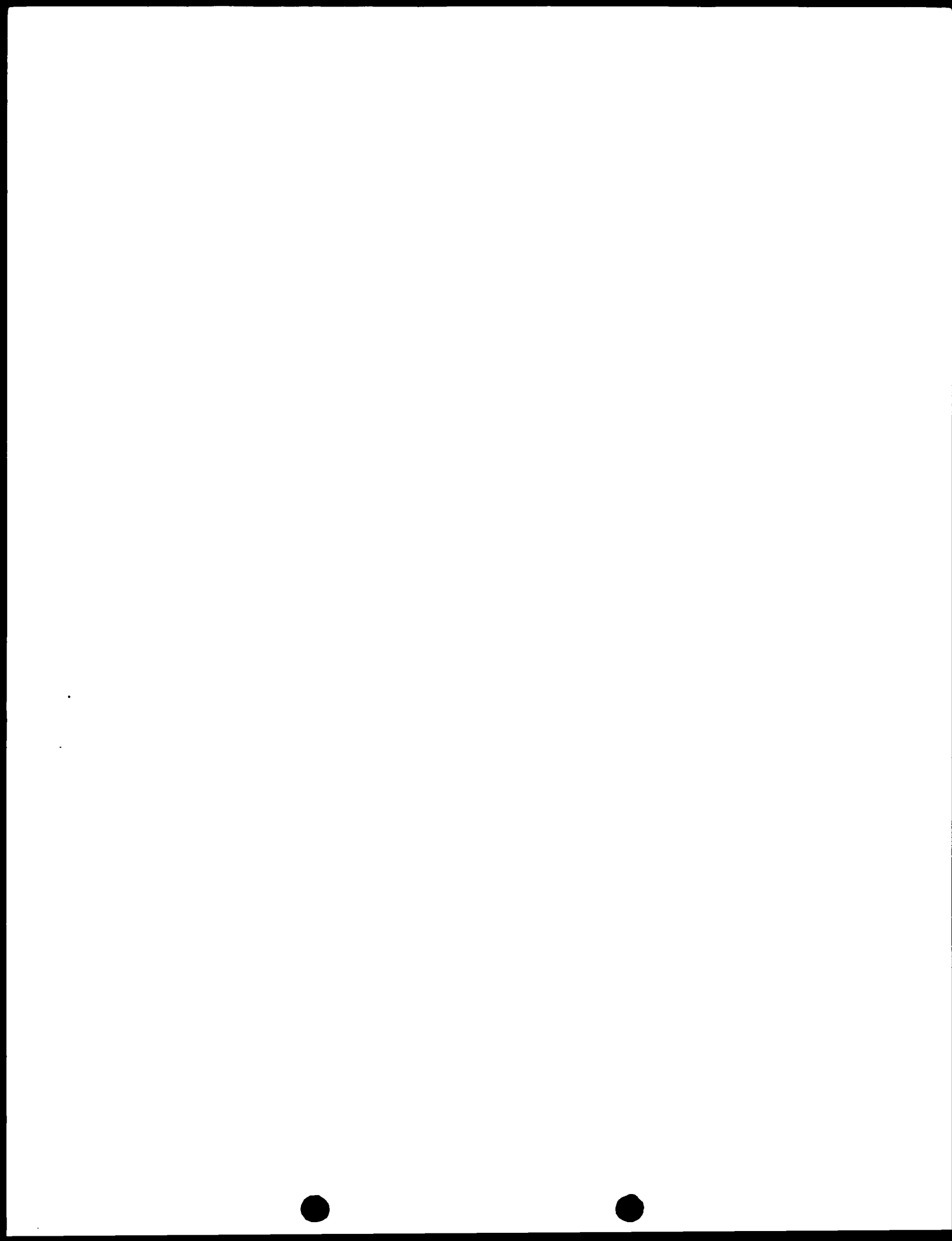
Translation

Applicant's or agent's file reference BCT000081		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPC/EA416)	
International application No. PCT/FR00/02680	International filing date (day/month/year) 28 September 2000 (28.09.00)	Priority date (day/month/year) 30 September 1999 (30.09.99)	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G21C 3/07			
Applicant FRAMATOME ANP			

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70, 16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.	

3. This report contains indications relating to the following items:	<input checked="" type="checkbox"/> I Basis of the report <input type="checkbox"/> II Priority <input type="checkbox"/> III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability <input type="checkbox"/> IV Lack of unity of invention <input checked="" type="checkbox"/> V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement <input type="checkbox"/> VI Certain documents cited <input type="checkbox"/> VII Certain defects in the international application <input checked="" type="checkbox"/> VIII Certain observations on the international application
--	---

Date of submission of the demand 12 April 2001 (12.04.01)	Date of completion of this report 11 October 2001 (11.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.



I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)



the international application as originally filed.



the description. pages 1-7, as originally filed.

pages, filed with the demand.

pages, filed with the letter of

pages, filed with the letter of



the claims.

Nos. 1-9, as originally filed.

Nos. as amended under Article 19.

Nos. filed with the demand.

Nos. filed with the letter of

Nos. filed with the letter of

Nos. filed with the demand.

sheets/fig. 1/2-2/2, as originally filed.

sheets/fig. filed with the demand.

sheets/fig. filed with the letter of

sheets/fig. filed with the letter of

2. The amendments have resulted in the cancellation of:



the description. pages



the claims. Nos.



the drawings. sheets/fig.

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement

Statement		1	
Novelty (N)	Claims	5-6	YES
	Claims	1-4, 7-9	NO
Inventive step (S)	Claims	5-6	YES
	Claims	1-4, 7-9	NO
Industrial applicability (A)	Claims	1-4, 7-9	NO
	Claims	1-9	YES
Claims			NO

Sections II and V - Priority/Novelty and inventive step

1. Claims 1-4 and 7-9

The document WO-A-99/50854 (D1), a copy of which is attached, was filed on 30.03.99, published on 07.10.99 and claims the French priority FR 98/03970 of 31.03.98. D1 thus has a filing date prior to the priority date claimed by the present application and was published between the priority date and the filing date of the present application.

D1 discloses a zirconium alloy for nuclear applications having the following composition: 0.03-0.25 wt % in total of Fe, on the one hand, and of at least one of the elements selected from the group comprising Cr and V on the other hand; 0.8-1.3 wt % of Nb; less than 2000 ppm of Sn; 500-2000 ppm of O; less than 100 ppm of C; 5-35 ppm of Si; less than 50 ppm of S; the ratio between the Fe content and the Cr or V content ranging from 0.5 to 30; the balance consisting of Zr and unavoidable impurities. D1 also discloses a method for manufacturing tubes used in

the production of the whole or the outer portion of a nuclear fuel rod sheath or in the production of a guide tube for assembling the nuclear fuel using said alloy and according to the following method:

- forming a bar from said alloy;
- quenching the bar in water after heating said bar to 1000-1200 °C;
- drawing a tubular preform after heating to 600-800 °C;
- cold-rolling said preform in at least four passes in order to provide a tube, with intermediate thermal treatments between 560 and 620 °C;
- carrying out a final thermal treatment between 560 and 620 °C.

All the thermal treatments are carried out in an inert atmosphere or a vacuum.

(see page 1, line 4 to page 3, line 6 and claims)

The alloy described in Claim 1 also represents a selection among the alloys described in document D1. However, the selected range of the concentrations claimed comfortably covers the range known from D1. Furthermore, the selected alloy does not have novel or improved properties relative to those of the known alloy. The weight gains indicated in the table at the bottom of page 7 of the present application are not as good as those disclosed for the alloy of D1 (e.g. see table I, page 5; table II, page 6; table III, page 7). Accordingly, the alloy of Claim 1 does not constitute a novel selection relative to the known alloy of D1, and the subject matter of Claim 1 is not novel over D1.

It should also be noted that, since the entire Fe, Cr and V content of D1 ranges from 0.03 to 0.25 wt %, the ratio $R = (Nb - C.5) / (Fe + Cr + V)$ ranges from 1.2 to 26.6 and is therefore well within the claimed range of "more than



As D1 also discloses the steps of the method of claim 3 as well as the use of independent claim 4, the subject matter of these claims is not novel over D1.

Similarly, the subject matter of dependent claims 2-3 and 7-8 is known from D1.

Accordingly, the subject matter of claims 1-4 and 7-9 is not novel over D1 (Article 33(2) of the PCT).

Since D1 is, like the present application, an application from the company FRAMATOME, claims 1-4 and 7-9 cannot be considered as the first inventions according to Article 4 of the Paris Convention, and the claimed priority cannot be recognised as valid for these claims. In respect of these claims, D1 is therefore part of the prior art.

2. Claims 5-6

The additional features of claims 5-6 are not disclosed in D1 and are therefore novel over D1. Furthermore, since the features of these claims are included in the priority document, the priority of these claims is recognised as valid. In respect of these claims, D1 is not considered as being part of the prior art.

Document WO-A-97/05623 (D2) is considered as the prior art closest to claims 5-6 and discloses a zirconium alloy for nuclear applications having the following composition: 0.8 to 1.8 wt % of Nb; 0.2 to 0.6 wt % of Sn; 0.02 to 0.4 wt % of Fe; 30 to 180 ppm of C; 10 to 120 ppm of Si; 600 to 1800 ppm of O; the balance consisting of Zr and unavoidable impurities. D2 also discloses a method for manufacturing tubes used in the production of a nuclear



fuel rod sheath or in the production of a guide tube for assembling the nuclear fuel using said alloy and according to the steps of claim 9, wherein the atmosphere in which the thermal processing of the method of D2 are carried out is not specified (page 1, line 34 to page 3, line 32 and the claims).

The alloy of claim 1 differs from that of D2 in that it has a lower Sn content, a minimal Cr and/or V content, a specified S content and contains no Si at all.

Accordingly, the subject matter of claims 5-6 is novel (Art. 33(2) of the ECT) as said claims refer to claim 1.

The problem solved by the combination of the above-mentioned different features is either to provide a flat product suitable for making components that can be used in nuclear reactors, or to allow for the use of products in conditions requiring a good corrosion resistance in aqueous media in pressurised-water nuclear reactors.

Since none of the available documents discloses or suggests the combination of the above-mentioned different features in order to solve the problem, the subject matter of claims 5-6 is considered as involving an inventive step (Art. 33(3) of the PCT).

It was also noted that the ratio $R = (Nb - 0.5) / (Fe + Cr + V)$ ranges from 0.75 to 65 for the alloy of D2, and that it is therefore well within the claimed range of "more than 2.5".



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Lack of clarity

1. The description (page 3, line 32 to page 4, line 10) is in contradiction with the claims as the claimed lower limit of 0.01 wt % of Cr and/or V is not specified therein (Art. 6 of the PCT).

2. The description (page 6, line 7) is in contradiction with the claims as Si is included in the alloys of the different embodiments (Art. 6 of the PCT).



TRAITE D'COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Copie à l'intention de l'office élu (EO/US)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Destinataire:
FORT, Jacques Cabinet Plasseraud 84, rue d'Amsterdam F-75440 Paris Cedex 09 FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)	10 décembre 2001 (10.12.01)
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	BCT000081
Demande internationale no	PCT/FR00/02680
Date du dépôt international (jour/mois/année)	28 septembre 2000 (28.09.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:	
<input checked="" type="checkbox"/> le déposant	<input type="checkbox"/> l'inventeur
<input type="checkbox"/> le mandataire	<input type="checkbox"/> le représentant commun
Nom et adresse	
FRAMATOME Tour Framatome 1, place de la Coupole F-92400 Courbevoie FRANCE	
no de téléphone	no de télécopieur
no de télécopieur	no de téléimprimeur
Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
FR	FR

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:	
<input checked="" type="checkbox"/> la personne	<input checked="" type="checkbox"/> le nom
<input type="checkbox"/> l'adresse	<input type="checkbox"/> la nationalité
<input type="checkbox"/> le domicile	
Nom et adresse	
FRAMATOME ANP Tour Framatome 1, place de la Coupole F-92400 Courbevoie FRANCE	
no de téléphone	no de télécopieur
no de télécopieur	no de téléimprimeur
Nationalité (nom de l'Etat)	Domicile (nom de l'Etat)
FR	FR

3. Observations complémentaires, le cas échéant:	
Cession des droits.	
4. Une copie de cette notification a été envoyée:	
<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale
<input checked="" type="checkbox"/> aux offices désignés concernés	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Philippe Bécamel no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Destinataire:	Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
	en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année)	13 septembre 2001 (13.09.01)
Demande internationale no	PCT/FR00/02680
Date du dépôt international (jour/mois/année)	28 septembre 2000 (28.09.00)
Date de priorité (jour/mois/année)	30 septembre 1999 (30.09.99)
Référence du dossier du déposant ou du mandataire	BCT000081
Déposant	CHAROQUET, Daniel etc

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:	<input checked="" type="checkbox"/>	dans la demande d'examen préliminaire internationale présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:	12 avril 2001 (12.04.01)
	<input type="checkbox"/>	dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:	
2. L'élection	<input checked="" type="checkbox"/>	a été faite	
	<input type="checkbox"/>	n'a pas été faite	
avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).			

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	no de télécopieur: (41-22) 740.14.35
Fonctionnaire autorisé R. Forax	no de téléphone: (41-22) 338.83.38

